

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】
日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】
公開特許公報(A)
(11)【公開番号】
特開平8-336937
(43)【公開日】
平成8年(1996)12月24日

(19) [Publication Office]
Japan Patent Office (JP)
(12) [Kind of Document]
Unexamined Patent Publication (A)
(11) [Publication Number of Unexamined Application]
Japan Unexamined Patent Publication Hei 8- 336937
(43) [Publication Date of Unexamined Application]
1996 (1996) December 24*

Public Availability

(43)【公開日】
平成8年(1996)12月24日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]
1996 (1996) December 24*

Technical

(54)【発明の名称】
積層体
(51)【国際特許分類第6版】
B32B 27/32
27/08
27/30
C08L 51/04 LKY
51/06 LLE
// C08L 23/02 LCM
【FI】
B32B 27/32 C
27/08
27/30 D
C08L 51/04 LKY
51/06 LLE
23/02 LCM
【請求項の数】
1
【出願形態】
FD
【全頁数】

(54) [Title of Invention]
LAMINATE
(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
B32B27/32
27/08
27/30
C08L51/04LKY
51/06LLE
//C08L23/02LCM
【FI】
B32B27/32C
27/08
27/30D
C08L51/04LKY
51/06LLE
23/02LCM
【Number of Claims】
1
【Form of Application】
FD
【Number of Pages in Document】

6

Filing**【審査請求】**

未請求

(21)【出願番号】

特願平7-170410

(22)【出願日】

平成7年(1995)6月13日

Parties**Applicants****(71)【出願人】****【識別番号】**

000004178

【氏名又は名称】

日本合成ゴム株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区築地2丁目11番24号

Inventors**(72)【発明者】****【氏名】**

小椋 利江

【住所又は居所】東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成
ゴム株式会社内**(72)【発明者】****【氏名】**

馬渡 政明

【住所又は居所】東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成
ゴム株式会社内**(72)【発明者】****【氏名】**

中村 純

【住所又は居所】東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成
ゴム株式会社内

6

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 7- 170410

(22) [Application Date]

1995 (1995) June 13*

(71) [Applicant]**[Identification Number]**

000004178

[Name]**JSR CORPORATION (DB 69-056-7144)****[Address]**

Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24

(72) [Inventor]**[Name]**

Ogura Toshie

[Address]Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB
69-056-7144) ***(72) [Inventor]****[Name]**

Mawatari Masaaki

[Address]Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB
69-056-7144) ***(72) [Inventor]****[Name]**

Nakamura *

[Address]Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB
69-056-7144) *

(72)【発明者】

【氏名】

永井 久男

【住所又は居所】

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成
ゴム株式会社内**Abstract**

(57)【要約】

【目的】

フッ化ビニリデン系樹脂とポリオレフィン系重合
体との中間層からなり、耐層間接着性が良く、
耐薬品性の優れた積層体を提供する。

【構成】

フッ化ビニリデン系樹脂からなる層(A)とオレフィ
ン系樹脂からなる層(B)との中間層(C)が、(C)-1;
オレフィン系重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリ
ル酸エステル又は(メタ)アクリル酸エステルを主
成分とする単量体を重合して得られるグラフト重
合体 20~99重量%、および(C)-2;オレフィン系重
合体 1~80重量%を主成分とする熱可塑性樹脂
である積層体。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化ビニリデン系樹脂からなる層(A)とオレフィ
ン系樹脂からなる層(B)との中間層(C)が(C)-1;
オレフィン系重合体(a)の存在下に(メタ)アクリ
ル酸エステル又は(メタ)アクリル酸エステルを主成
分とする単量体を重合して得られるグラフト重合
体 20~99重量%、および(C)-2;オレフィン系重
合体 1~80重量%を主成分とする熱可塑性樹脂で
ある積層体。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は層間接着性が良く、耐薬品性の優れた
農薬、燃料油、工業薬品(炭化水素系溶剤)等
に耐性を有する積層体に関する。

【0002】

(72) [Inventor]

[Name]

Nagai Hisao

[Address]

Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB
69-056-7144) *

(57) [Abstract]

[Objective]

It consists of intermediate layer of vinylidene fluoride-based
resin and polyolefin type polymer , resistance interlaminar
adhesiveness is good, laminate where chemical resistance is
superior is offered.

[Constitution]

layer consisting of vinylidene fluoride-based resin (A) with
layer which consists of olefinic resin (B) with intermediate
layer (C) , (C) - 1; under existing of olefin polymer (a) ,
polymerizing monomer which designates (meth) acrylic acid
ester or (meth) acrylic acid ester as main component , graft
polymer 20~99weight % , which is acquired and (C) - 2;
laminate . which is a thermoplastic resin which designates
olefin polymer 1~80weight % as main component

[Claim (s)]

[Claim 1]

layer consisting of vinylidene fluoride-based resin (A) with
layer which consists of olefinic resin (B) with intermediate
layer (C) (C) - 1; polymerizing monomer which designates
(meth) acrylic acid ester or (meth) acrylic acid ester as main
component under existing of olefin polymer (a) , graft
polymer 20~99weight % , which is acquired and (C) - 2;
laminate . which is a thermoplastic resin which designates
olefin polymer 1~80weight % as main component

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention interlaminar adhesiveness is good, it regards
laminate which possesses the resistance in pesticide , fuel oil ,
industrial chemical (hydrocarbon solvent) etc where chemical
resistance is superior.

[0002]

【従来の技術】

従来、農薬や炭化水素系溶剤などは一般にポリエチレンやポリプロピレンなどの容器が使用されているが、耐薬品性が不十分であるため、容器の膨潤、クラックなどの問題があり使用に限界があった。

ポリオレフィンの耐薬品性を補うために耐薬品性の良いポリアミド樹脂とポリオレフィンを多層とも押し出しブロー成形法により耐薬品性の良い容器が開発されている。

しかしこのような樹脂でもすべての薬品に対して耐性を示すわけではなく、ポリアミド樹脂ではフェノール類、アルコール類、強酸類などに非常に弱いという欠点がある。

そこですべての薬品に対して耐性のある樹脂として一般的に知られているフッ素樹脂が考えられるが、フッ素樹脂は一般に非常に高価であるため一部の特殊分野でのみ使用されているだけであった。

またフッ素樹脂は一般に非粘着性に優れているため、他樹脂との積層が困難であった。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、層間接着性および耐薬品性に優れた積層体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂からなる層(A)とオレフィン系樹脂からなる層(B)との中間層(C)が(C)-1;オレフィン系重合体(a)の存在下に(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする単量体を重合して得られるグラフト重合体 20~99 重量%、(C)-2;オレフィン系重合体 1~80 重量%を主成分とする熱可塑性樹脂である積層体、を提供するものである。

【0005】

本発明で使用される層(A)のフッ化ビニリデン系樹脂とは、例えばフッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニリデン含有量 50 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上の共重合樹脂、例えば四フッ化エチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂などが上げられる。

[Prior Art]

Until recently, as for pesticide and hydrocarbon solvent etc polyethylene or polypropylene or other canister is used generally, but because chemical resistance is insufficient, there was a swelling, crack or other problem of canister and there was a limit in use.

canister where chemical resistance is good also multilayer due to extrusion blow molding method is developed polyamide resin and polyolefin where chemical resistance is good in order to supply chemical resistance of polyolefin.

But vis-a-vis all drug it shows resistance it is not case that even with resin in this way, there is a deficiency that with polyamide resin in phenols, alcohols, strong acid etc is weak in unusual.

You can think fluororesin which is known generally as resin which has resistance vis-a-vis all drug but, fluororesin because it is expensive generally in unusual, just has been used with only special field of part then.

In addition as for fluororesin because it is superior generally in the nonsticking, laminate of other resin was difficult.

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention, problem of aforementioned Prior Art being something which can be made background, it designates that it offers laminate which is superior in interlaminar adhesiveness and chemical resistance as objective.

【0004】

[Means to Solve the Problems]

this invention layer which consists of vinylidene fluoride-based resin (A) with layer which consists of olefinic resin (B) with intermediate layer (C) (C) - 1; polymerizing monomer which designates (meth) acrylic acid ester or (meth) acrylic acid ester as main component under existing of olefin polymer (a), graft polymer 20~99 weight %, which is acquired (C) - 2; is something which offers laminate, which is a thermoplastic resin which designates the olefin polymer 1~80 weight % as main component.

【0005】

vinylidene fluoride-based resin of layer (A) which is used with this invention, it can increase copolymer resin, for example tetrafluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer resin etc of for example vinylidene fluoride resin, vinylidene fluoride content 50 mole % or more, preferably 90 mole % or more.

また、ポリフッ化ビニリデンとポリメタクリレートなどのアクリル樹脂などからなり、ポリフッ化ビニリデンを少なくとも40重量%、好ましくは75重量%以上含有する組成物であってもよい。

中でもポリフッ化ビニリデン樹脂、四フッ化エチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂が好ましく、さらに好ましくはフッ化ビニリデン樹脂である。

[0006]

本発明で使用する層(B)のオレフィン系樹脂としては高、中、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体およびこれらの変性物などが挙げられる。

中でも高密度ポリエチレンが好ましい。

[0007]

本発明の中間層(C)の(C)-1 成分で 사용되는オレフィン系重合体としては、共役ジエン系ゴム質重合体の水素化物、エチレン- α -オレフィン-ジエン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらの変性物がある。

共役ジエン系ゴム質重合体の水素化物としては、共役ジエン系ゴム質重合体を、例えば特願昭 63-104256 号に示されている公知の方法を用いて水素添加することにより得られる。

ここで言う共役ジエン系ゴム質重合体とは、例えばブタジエン、イソプレン、ペンタジエンなどの単独重合体や、これらと共重合可能な芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -エチルスチレン、メチル- α -メチルスチレンなどとのランダム共重合体あるいはブロック共重合体が挙げられ、好ましくは、ブタジエン単独重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体である。

水素添加前の共役ジエン系ゴム質重合体は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との上記ランダム共重合体あるいはブロック共重合体の他に、これらの混合物でもよい。

なお、共役ジエン系ゴム質重合体として、種類の異なる上記重合体の混合物である場合、水素添加前に混合し、その後水素添加したものでもよく、また、水素添加後混合してもよい。

[0008]

共役ジエン系ゴム質重合体中の芳香族ビニル化合物の含有量は、0~60重量%、好ましくは10

In addition, it consists of polyvinylidene fluoride and polymethacrylate or other acrylic resin, etc it is good even with composition which 40 weight %, preferably 75 weight % or more contains polyvinylidene fluoride at least.

polyvinylidene fluoride resin, tetrafluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer resin is desirable even among them, furthermore it is a preferably vinylidene fluoride resin.

[0006]

High, inside, you can list low density polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymer and these modified substance etc as the olefinic resin of layer (B) which is used with this invention.

high density polyethylene is desirable even among them.

[0007]

hydrogenation product, ethylene-;al of conjugated diene rubber quality polymer there is -olefin-diene copolymer, polyethylene, polypropylene and these modified substance as olefin polymer which is used (C) - with 1 component of intermediate layer (C) of this invention.

As hydrogenation product of conjugated diene rubber quality polymer, making use of known method which has been shown conjugated diene rubber quality polymer, in for example Japan Patent Application Sho 63-104256 number it is acquired by hydrogenated doing.

conjugated diene rubber quality polymer referred to here, for example butadiene, isoprene, pentadiene or other homopolymer and, these and the copolymerizable aromatic vinyl compound, for example styrene, *t*-butyl styrene, α -methylstyrene, *p*-methylstyrene, the α -ethyl styrene, methyl - the α -methylstyrene etc you can list random copolymer or block copolymer, it is a preferably, butadiene homopolymer, butadiene-styrene block copolymer.

TRANSLATION STALLED hydrogenated conjugated diene rubber polymer conjugated diene aromatic vinyl compound random copolymer block copolymer blend

Furthermore, when it is a blend of different above-mentioned polymer of types as conjugated diene rubber quality polymer, it mixes before hydrogenated, after that it is possible to be something which hydrogenated is done, in addition, after hydrogenated to mix it is possible.

[0008]

content of aromatic vinyl compound in conjugated diene rubber quality polymer is 0 - 60 weight %, preferably

~50 重量%である。

60 重量%を超えると耐薬品性が悪くなる。

共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の水素添加ブロック共重合体には、AB 型、ABA 型、テーパー型、ラジカルテレブロック型の構造を有するもの等が含まれ、これらブロック共重合体の他に、スチレンブロックとスチレン-ブタジエンランダム共重合体のブロック体の水素添加物、ポリブタジエン中の 1,2-ビニル結合量が 20 重量%以下のブロックと 1,2-ビニル結合量が 20 重量%を超えるポリブタジエンブロックからなる重合体の水素添加物などが含まれる。

水素添加前の共役ジエン系ゴム質重合体の数平均分子量は、好ましくは 5000~1000000、さらに好ましくは 30000~300000 である。

数平均分子量が 5000 未満であると、本発明の共役ジエン系ゴム質重合体がゴム状とならず液状となり、一方 1000000 を超えると加工性が低下する傾向を示し好ましくない。

[0009]

本発明に用いられるエチレン- α -オレフィン系重合体におけるエチレンと α -オレフィンの重量比は 95/5~5/95、好ましくは 95/5~20/80、さらに好ましくは 92/8~60/40 である。

エチレン- α -オレフィン共重合体のムーニー粘度(ML_{1+4} , 100 deg C)は、耐衝撃性の面から 5~200、好ましくは 5~100、さらに好ましくは 5~50 である。

ここで使用される α -オレフィンは、炭素数 3~20 個を有する不飽和炭化水素化合物であり、具体例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1 などが挙げられる。

特に好ましいものはプロピレンである。

[0010]

また、本発明のエチレン- α -オレフィン系重合体として、エチレンと上記 α -オレフィンのほかにジエン化合物を共重合した重合体中に不飽和基を導入したものを用いることができる。

不飽和基は、ヨウ素価に換算して 4~40 の範囲が好ましい。

用いられるジエンの種類は、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類であり、好ましくは 5-エチリデン-2-ノルボルネンおよ

10~50weight %.

When it exceeds 60 weight %, chemical resistance becomes bad.

Those etc which possess structure of AB type , ABA type , tapered type , radical teleblock shape are included by the hydrogenated block copolymer of conjugated diene compound and aromatic vinyl compound , in hydrogenation product , polybutadiene of block of the styrene block and styrene-butadiene random copolymer 1 and 2 -amount of vinyl bonding block of 20 weight % or less and hydrogenation product etc of polymer which consists of polybutadiene block where 1 and 2 -amount of vinyl bonding exceed 20 weight % are included in other than these block copolymer .

number average molecular weight of conjugated diene rubber quality polymer before hydrogenated preferably 5000~1000000, furthermore is preferably 30000~300000.

When number-average molecular weight is under 5000, when conjugated diene rubber quality polymer of the this invention does not become rubbery and becomes liquid state , on one hand exceeds 1000000 it shows tendency where fabricability decreases and is not desirable.

[0009]

ethylene -;al which is used for this invention -olefin ethylene and the;alin polymer -olefin weight ratio 95/5 - 5/95, preferably 95/5~20/80, furthermore is preferably 92/8~60/40.

ethylene -;al -olefin copolymer Mooney viscosity (ML ₁₊₄, 100deg C), 5 - 200, preferably 5~100, furthermore is preferably 5~50 from aspect of impact resistance .

The;al which is used here as for -olefin , it possesses carbon number 3~20 with unsaturated hydrocarbon compound which, propylene , butene -1, pentene -1, hexene -1, heptene -1, 4-methyl butene -1, 4- methylpentene -1 etc can list as embodiment .

Especially desirable ones are propylene .

[0010]

In addition, ethylene and those which introduce unsaturated group in the polymer where above-mentioned;al -olefin copolymerizes diene compound together things can be used ethylene -;al of this invention -olefin as the copolymer .

As for unsaturated group , converting to iodine value , range 4 - 40 is desirable.

types of diene which is used, alkenyl norbornene and with cyclic dienes , aliphatic dienes , is preferably 5-ethylidene -2-norbornene and dicyclopentadiene .

びジシクロペンタジエンである。

上記(C)-1 成分は、1 種単独又は 2 種以上併用して用いることができる。

[0011]

(C)-1 成分に使用される(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどがあり、これらと共重合可能なビニル単量体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物やスチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -エチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不飽和酸；マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-ブチルマレイミド、*N*-(*p*-メチルフェニル)マレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミドなどの α -または β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物；グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和酸カルボン酸アミド；アクリルアミン、メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、アミノスチレンなどのアミノ基含有不飽和化合物；3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの水酸基含有不飽和化合物；ビニルオキサゾリンなどのオキサゾリン基含有不飽和化合物；などが挙げられる。

これらは 1 種または 2 種以上併用して使用することができる。

好ましくはそれぞれメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレンが挙げられる。

[0012]

本発明の目的を達成する上で単量体混合物中の(メタ)アクリル酸エステルの含量は好ましくは 30 重量%以上、さらに好ましくは 50 重量%以上である。

(C)-1 成分中のオレフィン系重合体の好ましい量は 5~70 重量%であり、オレフィン系重合体にグラフトした単量体成分量であるグラフト率は 10 重量%以上が好ましい。

本発明の(C)-1 成分は、公知の重合法である乳化重合、塊状重合、溶液重合、懸濁重合等で得

Description above (C) - 1 kind alone, 2 kinds or more jointly using, you can use 1 component .

[0011]

There is a for example methyl acrylate , ethyl acrylate , butyl acrylate , methyl methacrylate , ethyl methacrylate , butyl methacrylate etc (C) - as (meth) acrylic acid ester which is used for 1 component ,these and can list copolymerizable vinyl monomer , for example acrylonitrile , methacrylonitrile or other vinyl cyanide compound and styrene , *t*-butyl styrene , *al* -methylstyrene , *p*- methylstyrene , the;*al* -ethyl styrene or other aromatic vinyl compound ;maleic anhydride , itaconic acid anhydride , citraconic acid anhydride or other unsaturated acid anhydride ;acrylic acid , methacrylic acid , maleic acid or other unsaturated acid ;maleimide , *N*- methyl maleimide , *N*- butyl maleimide , *N*- the(*p*- methylphenyl) maleimide , *N*- phenyl maleimide , *N*- cyclohexyl maleimide or other ;*al* -or the;*be* -unsaturated dicarboxylic acid imide compound ;glycidyl methacrylate , allyl glycidyl ether or other epoxy group-containing unsaturated compound ;acrylamide , methacrylamide or other unsaturated acid carboxylic acid amide ;acrylic amine , aminomethyl methacrylate , aminoethyl methacrylate , aminopropyl methacrylate , amino styrene or other amino group-containing unsaturated compound ;3- hydroxy -1- propene , 4- hydroxy -1- butene , *cis* -4- hydroxy -2- butene , *trans* -4- hydroxy -2- butene , 3- hydroxy -2- methyl -1- propene , 2- hydroxyethyl acrylate , 2- hydroxyethyl methacrylate or other hydroxy group-containing unsaturated compound ;vinyl oxazoline or other oxazoline group-containing unsaturated compound ; etc.

one, two or more kinds jointly using, you can use these.

preferably you can list methyl methacrylate , acrylonitrile , styrene respectively.

[0012]

When achieving objective of this invention , content of (meth) acrylic acid ester in monomer blend preferably 30weight % or more , furthermore is preferably 50weight % or more .

(C) - As for quantity where olefin polymer in 1 component is desirable with5 - 70 weight % , as for grafting ratio which is a monomer component quantity which the graft is done 10 weight % or more are desirable in olefin polymer .

It can acquire (C) - 1 component of this invention , with emulsion polymerization , bulk polymerization , solution

ることができる。

【0013】

本発明の(C)-2成分に使用されるオレフィン系重合体は、層(B)で挙げられた全てが使用できる。

さらに前記共役ジエン系ゴム質重合体あるいは前記共役ジエン系ゴム質重合体の水素添加物、さらに前記エチレン- α -オレフィン-ジエン共重合体も含まれる。

これらは1種で用いてもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

本発明の中間層(C)は、上記(C)-1成分と(C)-2成分を混合したものであり、(C)-1 + (C)-2 = 100重量%である。

中間層(C)中の(C)-1成分の使用量は20~99重量%、好ましくは30~98重量%、さらに好ましくは50~97重量%である。

その使用量が20重量%未満ではフッ化ビニリデン系樹脂からなる(A)層との接着性が劣り、その使用量が99重量%を超えると、オレフィン系重合体からなる(B)層との接着性が劣る。

(C)-2成分の使用量は1~80重量%、好ましくは2~70重量%、さらに好ましくは3~50重量%である。

その使用量が1重量%未満では、オレフィン系重合体からなる(B)層との接着性が劣り、その使用量が80重量%を超えると、フッ化ビニリデン系樹脂からなる(A)層との接着性が劣る。

また、中間層(C)に、メタクリル酸エステルを主成分とする重合体を添加することにより、(A)層との接着性が向上することがある。

ここでいうメタクリル酸エステルとは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸 t -ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 N -フェニルアミド、メタクリル酸エチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2-ナフチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどが挙げられ、これらは単独あるいは混合して用いられる。

これらのメタクリル酸エステルの中では、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 t -ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2-ナフチル、メタクリル酸 N -フェニルアミドが好ましく、なかでもメタクリル酸メチル、メタクリル酸 t -ブチル

polymerization, suspension polymerization etc which is a polymerization method of public knowledge.

[0013]

As for olefin polymer which is used (C) - for 2 component of this invention, you can use all which is listed with layer (B).

Furthermore aforementioned conjugated diene rubber quality polymer or hydrogenation product, of the aforementioned conjugated diene rubber quality polymer furthermore as many as the aforementioned ethylene - α -olefin -diene copolymer is included.

It is possible to use these with 1 kind, mixing 2 kinds or more, to use it is possible.

intermediate layer (C) of this invention, description above (C) - being something which mixes (C) - 2 component with 1 component, (C) - 1 + (C) - 2 = 100 weight %.

(C) - amount used of 1 component in intermediate layer (C) 20 - 99 weight %, preferably 30~98 weight %, furthermore is preferably 50~97 weight %.

amount used being inferior under 20 weight % layer which consists of vinylidene fluoride-based resin (A) with adhesiveness, when amount used exceeds 99 weight %, the layer which consists of olefin polymer (B) with adhesiveness is inferior.

(C) - amount used of 2 component 1 - 80 weight %, preferably 2~70 weight %, furthermore is preferably 3~50 weight %.

amount used is inferior under 1 weight %, layer which consists of the olefin polymer (B) with adhesiveness being inferior, when amount used exceeds 80 weight %, layer which consists of vinylidene fluoride-based resin (A) with adhesiveness.

In addition, in intermediate layer (C), layer (A) with there are times when adhesiveness improves by adding polymer which designates methacrylic acid ester as main component.

methacrylic acid ester referred to here, you can list methyl methacrylate, methacrylic acid t -butyl, methacrylic acid t -butyl cyclohexyl, cyclohexyl methacrylate, methacrylic acid N -phenyl amide, ethyl methacrylate, phenyl methacrylate, methacrylic acid -2- naphthyl, 2-ethylhexyl methacrylate etc, these are used alone or mixing.

In these methacrylic acid ester, methyl methacrylate, methacrylic acid t -butyl cyclohexyl, phenyl methacrylate, methacrylic acid -2- naphthyl, methacrylic acid N -phenyl amide is desirable, methyl methacrylate, methacrylic acid

シクロヘキシルが特に好ましい。

メタクリル酸エステルと共重合可能な他の単量体とは、メタクリル酸エステル以外のビニル単量体全般を指す。

具体的には前記したもの全てが含まれる。

メタクリル酸エステルを主成分とする重合体中のメタクリル酸エステルの使用量は通常 100~40 重量%、好ましくは 99~50 重量%、さらに好ましくは 98~60 重量%である。

中間層(C)に添加できるメタクリル酸エステルを主成分とする重合体の量は好ましくは 0~80 重量%、さらに好ましくは 0~60 重量%、特に好ましくは 10~40 重量%である。

中間層(C)は、各種押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどを用いて各成分を混練りすることによって得られる。

【0014】

本発明の(A)、(B)、(C)成分には、必要に応じてガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、ワラストナイト、ロックフィラー、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ガラスフレーク、カオリン、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、木粉、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー等の充填剤を 1 種単独で、あるいは 2 種以上併用して用いることができる。

これらの充填剤のうちガラス繊維、炭素繊維の形状としては 6~60 μm の繊維径と 30 μm 以上の繊維長を有するものが好ましい。

これらの充填剤は各成分 100 重量部に対して通常 1~150 重量部の範囲で用いられる。

また(A)、(B)、(C)成分には、必要に応じて、公知のカップリング剤、耐光(候)剤、防カビ剤、難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、フッ素樹脂、シリコンオイル等の添加物を配合することができる。

【0015】

本発明の積層体は従来の多層押し出しブロー成形法、多層シート押し出し成形法などの公知の成形法により成形することができる。

本発明の(A)、(B)、(C)各層の厚みは、使用用途によって異なるが、一般には 1 μm ~20mm の範囲である。

本発明の積層体は、本発明の(A)成分/(C)成分/(B)成分からなるもの、(B)/(C)/(A)/(C)/(B)からな

t-butyl cyclohexyl especially is desirable even among them.

methacrylic acid ester and copolymerizable other monomer, it points to all vinyl monomer other than methacrylic acid ester.

Thing all which before was inscribed concretely is included.

amount used of methacrylic acid ester in polymer which designates methacrylic acid ester as the main component usually 100 - 40 weight %, preferably 99~50weight %, furthermore is preferably 98~60weight %.

Quantity of polymer which designates methacrylic acid ester which can be added to intermediate layer (C) as main component preferably 0~80weight %, furthermore is preferably 0~60weight %, particularly preferably 10~40weight %.

intermediate layer (C) is acquired by fact that each component is mixed making use of various extruder, Banbury mixer, kneader, roll etc.

【0014】

With 1 kind alone, or 2 kinds or more jointly using according to need glass fiber, carbon fiber, metal fiber, glass beads, wollastonite, rock filler, calcium carbonate, talc, mica, glass flake, kaolin, barium sulfate, graphite, molybdenum disulfide, magnesium oxide, wood flour, zinc oxide whisker, potassium titanate whisker or other filler, you can use (A), (B), for (C) component of this invention.

fiber diameter of 6 - 60 μm and those which possess fiber length of 30 μm or greater are desirable as configuration of inside glass fiber, carbon fiber of these filler.

These filler are used in range of usually 1 - 150 parts by weight vis-a-vis each component 100 parts by weight.

In addition (A), (B), according to need, known coupling agent, light resistance agent, fungicide, flame retardant, antioxidant, plasticizer, colorant, lubricant, antistatic agent, fluororesin, silicon oil or other additive can be combined in (C) component.

【0015】

It can form laminate of this invention with molding method of conventional multilayer extrusion blow molding method, multilayer sheet extrusion molding method or other public knowledge.

(A) (B) (C) As for thickness of each layer of this invention, different, is range of 1 μm ~20mm generally with application.

As for laminate of this invention, those which consist of (A) component / (C) component / (B) component of this

るもの、また(A)/(D)/(B)からなるもの、(B)/(D)/(A)/(D)/(B)からなるものなど適宜組み合わせて用いることができる。

本発明の積層体の使用用途の具体例としては、ブロー成形品としては、一般ガソリンおよびアルコール混合ガソリン用タンク、農薬、炭化水素系溶剤、ガソリン添加剤、酸、アルカリ溶液などを収納する容器など、またシートでは化学プラントベッセルライニング、FRP タンクライニング、薬液槽、酸貯槽、メッキ槽のライニングなどが挙げられる。

また使用状況によって内層にフッ化ビニリデン系樹脂、外層にポリオレフィン系重合体、あるいは内層にポリオレフィン系重合体、外層にフッ化ビニリデン系樹脂、また前記した5層積層体をとることができる。

【0016】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

実施例中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

薬品透過性

多層シート成形後のシートから切りだしたサンプルを容器の一壁面に(A)層が内容液薬品に触れるようにセットし、薬品を満たした後 40 deg C の状態での重量変化を1週間後まで1日ごとに測定し、透過速度の平均を求めた。

容器には薬品としてトルエン/イソオクタンと同量混合物を入れた。

接着強度

幅 1cm のたんざく状に切りだし、剥離速度 50m/min で測定した。

【0017】

フッ化ビニリデン系樹脂(A)層

(A)層としてフッ化ビニリデン樹脂を用いた。

オレフィン系樹脂(B)層

(B)層として昭和電工(株)製高密度ポリエチレン 4551H を使用した。

オレフィン系重合体(a)-1~3

本発明の(C)-1 成分に用いられるオレフィン系重

invention . (B) / (C) / (A) / (C) / Those which consist of (B) . In addition (A) / (D) / those which consist of (B) . (B) / (D) / (A) / (D) / Those etc which consist of (B) as needed combining, you can use.

As embodiment of application of laminate of this invention , canister etc which stores up general gasoline and tank , pesticide , hydrocarbon solvent , gasoline additive , acid , alkali solution etc for alcohol-blended gasoline as blow-molded article , in addition with sheet you can list lining etc of chemical plant vessel lining , FRP tank lining , reagent solution tank , acid storage tank , plating tank .

In addition with use condition in inner layer in vinylidene fluoride-based resin , outer layer to polyolefin type polymer , or inner layer vinylidene fluoride-based resin , and before is possible fact that 5 layers laminate which were inscribed are taken to polyolefin type polymer , outer layer .

【0016】

[Working Example (s)]

Below, listing Working Example , furthermore you explain this invention .

Various appraisal in Working Example , following requiring, are value which it measured.

drug permeability

In order sample which it starts cutting from sheet after multilayer sheet forming for layer (A) to touch to contained liquid drug in one wall surface of the canister set it did, after filling up drug , to 1 week later it measured weight change with state of 40 deg C in every day , sought average of permeation rate .

As drug same amount blend of toluene /isooctane was inserted into canister .

adhesion strength

It started cutting in strip shape of width 1cm , with peeling rate 50mm/min measured.

【0017】

vinylidene fluoride-based resin layer (A)

vinylidene fluoride resin was used layer (A) as.

olefinic resin layer (B)

Showa Denko K.K. (DB 69-110-9268) make high density polyethylene 4551H was used layer (B) as.

olefin polymer (a) - 1 - 3

Below-mentioned ones were used as olefin polymer which is

合体として下記のものを用いた。

(a)-1;ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素化物。

ブタジエン量 80%、1,2-結合 32%、水添率 97%。

(a)-2;ポリブタジエン。

1,2-結合 35%、水添率 95%。

(a)-3;エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体。

グラフト重合体 C-1-1、C-1-2、C-1-3

前記(a)-1、2、3の存在下に表1に示す単量体をグラフト重合し、グラフト重合体 C-1-1、C-1-2 及び C-1-3を得た。

なお重合体 C-1-1、C-1-2 及び C-1-3は溶液重合で製造した。

これらグラフト重合体 C-1-1、C-1-2 及び C-1-3のグラフト率はいずれも 40~60%の範囲内のものであった。

【0018】

【表 1】

used (C) - for 1 component of this invention .

(a) - 1; hydrogenation product . of butadiene -styrene block copolymer

butadiene quantity 80%, 1 and 2 - connection 32%, hydrogenation ratio 97%.

(a) - 2; polybutadiene .

1 and 2 - connection 35%, hydrogenation ratio 95%.

(a) - 3; ethylene -propylene -ethylidene norbornene copolymer .

graft polymer C-1- 1, C-1- 2, C-1- 3

Description above (a) - monomer which under existing of 1, 2 and 3 is shown in Table 1 graft polymerization was done, graft polymer C-1- 1, C-1- 2 and C-1- 3 were acquired.

Furthermore it produced polymer C-1- 1, C-1- 2 and C-1- 3 with solution polymerization .

As for these graft polymer C-1- 1, C-1- 2 and grafting ratio of C-1- 3 which those inside 40 - 60% ranges.

【0018】

[Table 1]

重合体	ゴム質重合体		単量体 (量)		
	種類	量 (部)	スチレン	アクリロニトリル	メタクリル酸メチル
C-1-1	(a)-1	28	7	10	55
C-1-2	(a)-2	28	7	10	55
C-1-3	(a)-3	28	7	10	55

【0019】

オレフィン系共重合体 C-2-1、C-2-2

本発明の(C)-2成分に用いられるオレフィン系共重合体として下記のものを用いた。

C-2-1;昭和電工(株)製 高密度ポリエチレン 455

【0019】

olefin copolymer C-2- 1, C-2- 2

Below-mentioned ones were used as olefin copolymer which is used (C) - for 2 component of this invention .

C-2- 1;Showa Denko K.K. (DB 69-110-9268) make high

1H

C-2-2;ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素化物。

ブタジエン量 80%、1,2-結合 32%、水添率 97%。

【0020】

実施例 1~6、比較例 1~2

層(A)、(B)に前記した材料を、中間層(C)には前記した各種重合体を表 2 の配合割合で混合し、一軸押し出し機でバレル設定温度 220 deg C で溶融混練りしペレット化したものを使用し、多層シート押し出し成形機にて三層構成のシートを成形した。

比較例 3

層(B)に使用した高密度ポリエチレンを用いて単層シートを成形した。

【0021】

次に実施例 1~6 及び比較例 1~3 の薬品透過性及び接着強度の結果を表 2 に示す。

【表 2】

density polyethylene 4551H

hydrogenation product . of C-2- 2;butadiene -styrene block copolymer

butadiene quantity 80%, 1 and 2 - connection 32%,
hydrogenation ratio 97%.

[0020]

Working Example 1~6, Comparative Example 1~2

layer (A), material which in (B) before was inscribed, before it mixed various polymer which were inscribed to intermediate layer (C) with the proportion of Table 2 , with single screw extruder melt mixing did with barrel set temperature 220deg C and it used those which pelletizing are done, sheet of trilayer constitution formed with multilayer sheet extrusion molding machine .

Comparative Example 3

monolayer sheet it formed making use of high density polyethylene which is used for the layer (B).

[0021]

drug permeability of Working Example 1~6 and Comparative Example 1~3 and result of adhesion strength are shown next in Table 2 .

[Table 2]

		(C)-1成分			(C)-2成分		薬品透過性 mg・cm/(cm ² ・day)	接着強度(kg/cm)	
		C-1-1	C-1-2	C-1-3	C-2-1	C-2-2		層(A)-層(C)	層(B)-層(C)
実施例	1	80			20		0.01以下	材料破壊	材料破壊
	2		80		20		0.01以下	2	4
	3	80			15	5	0.01以下	材料破壊	材料破壊
	4	90			8	2	0.01以下	材料破壊	2
	5	50			40	10	0.01以下	2	材料破壊
	6			80	20		0.01以下	材料破壊	材料破壊
比較例	1	99.5			0.5		0.01以下	材料破壊	0.5
	2	10			80		0.01以下	0.3	材料破壊
	3						0.1	—	—

【0022】

実施例および比較例より以下のことが明らかである。

本発明によって得られた実施例 1~6 はすべて耐層間接着性、耐薬品性に優れている。

比較例 1 は、中間層(C)中の(C)-1 成分が多い例であり、層(B)のオレフィン系重合体との耐層間接着性が劣る。

比較例 2 は、中間層(C)中の(C)-1 成分が少ない例であり、層(A)のフッ化ビニリデン系樹脂との耐層間接着性が劣る。

【0023】

【発明の効果】

本発明の積層体は、耐薬品性および層間接着性に優れ、農薬、燃料油、工業薬品(炭化水素系溶剤)などを収納する用途などに使用できる。

【0022】

Below is clearer than Working Example and Comparative Example .

Working Example 1~6 which is acquired with this invention is superior in all resistance interlaminar adhesiveness , chemical resistance .

As for Comparative Example 1, in example whose (C) - 1 component in intermediate layer (C) is many, resistance interlaminar adhesiveness of olefin polymer of layer (B) is inferior.

As for Comparative Example 2, in example whose (C) - 1 component in intermediate layer (C) is little, resistance interlaminar adhesiveness of vinylidene fluoride-based resin of layer (A) is inferior.

【0023】

[Effects of the Invention]

laminate of this invention is superior in chemical resistance , and interlaminar adhesiveness can use for application etc which stores up pesticide , fuel oil , industrial chemical (hydrocarbon solvent) etc.